

# Reference (6)

WPI Acc No: 1983-774196/198339

Impact-resistant thermoplastic polymer compsn. - comprises thermoplastic resin and block copolymer mixt. including polyvinyl aromatic hydrocarbon and conjugated polydiene polymer blocks

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58141233	A	19830822				198339 B
JP 91009141	B	19910207	JP 8222130	A	19820216	199110

Priority Applications (No Type Date): JP 8222130 A 19820216

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58141233	A	15		

Abstract (Basic): JP 58141233 A

The compsn. comprises mixt. comprising (a) block copolymers contg. (a1) polymer block comprising at least one vinyl aromatic hydrocarbon and (a2) polymer block comprising at least one conjugated diene, or the hydrogenation prod. of the block copolymer mixt., and (B) thermoplastic resins. The vinyl aromatic hydrocarbon content of component (a) varies continuously with increase in molecular wt..

Component (B) is at least one thermoplastic resin selected from polystyrene, polyphenylene ether type, polyethylene type, polypropylene, polybutene type, polyvinyl chloride type, polyvinyl acetate type, polyamide type, thermoplastic polyester, polyacrylate type, polyphenoxy type, polyphenylene sulphide type, polycarbonate type and thermoplastic polyurethane type polymers and polysulphone.

The polymer compsn. has excellent transparency, surface lustre and impact resistance.

Derwent Class: A18; A28

International Patent Class (Additional): C08L-053/02; C08L-101/00

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58—141233

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 53/02  
101/00

識別記号

庁内整理番号  
7167-4 J  
6911-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭ 熱可塑性重合体組成物

⑯ 特 願 昭57-22130

⑰ 出 願 昭57(1982)2月16日

⑱ 発 明 者 白木利典

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 早野総和

⑱ 発 明 者 森田英夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

明 細 書

1 発明の名称

熱可塑性重合体組成物

2 特許請求の範囲

1. (a) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有するブロック共重合体から構成されるブロック共重合体混合物であつて、該混合物を構成するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が分子量の増加と共に、実質上連続的に変化するような組成分布を有するブロック共重合体混合物又は該ブロック共重合体混合物の水添物

(b) 熱可塑性樹脂

から成る熱可塑性重合体組成物

2. 熱可塑性樹脂が、ポリステレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブテン系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、ポリ酢酸ビニル系重合体、ポリアミド系重合体、熱

可塑性ポリエステル系重合体、ポリアクリレート系重合体、ポリフェノキシ系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、ポリカーボネート系重合体、熱可塑性ポリウレタン系重合体、ポリスルフォンから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂である特許請求の範囲第1項記載の組成物

3 発明の詳細な説明

本発明は、透明性や表面光沢などの外観特性及び耐衝撃性に優れた熱可塑性重合体組成物に関し、更に詳しくは、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体から構成されるブロック共重合体混合物であつて、該混合物を構成するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が分子量の増加と共に、実質上連続的に変化するような組成分布を有するブロック共重合体混合物と熱可塑性樹脂からなる熱可塑性重合体組成物に関する。

従来、ステレン系樹脂、オレフィン系樹脂の熱可塑性樹脂は押出成形、射出成形、中空成形、

真空成形などの成形が容易に実施できることから食品包装容器、家庭用品、電気部品、工業用品などの素材として幅広い用途に使用されている。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂は用途によっては耐衝撃性が不足で末端ユーザーの要望を充分満足することが出来ない事態がしばしば生じている。

例えば、ポリステレンは軽量で安価であり、優れた透明性と外観を有し、かつ加工性が良好であるため透明容器などに使用されてきたが、耐衝撃性に欠けるところから成形能率時にクラックや割れが発生したり、成形品の使用時に落下等による衝撃により破損したりするなどの欠陥があるためその用途が著しく限定されている。このポリステレンの耐衝撃性を改良することを目的として製造されたゴム変性ポリステレンにおいても、複雑な形状や乗数製品の成形時及び使用時において耐衝撃性の不足から生じるクラックの発生や破損などの問題が生じている。

また、一般に耐衝撃性スチレン系樹脂と呼ばれ

ている上記ゴム変性ポリステレンや、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、メチルメタアクリレート-ブタジエンスチレン共重合体などにおいても、その融熱性、剛性等を改善する目的で難燃剤や無機充填剤等を配合した場合、耐衝撃性が低下して樹脂本来の特性を充分発揮できない等の問題を生じている。

また、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂も、その原料単量体の安価なこと、良好な耐薬品性及び、電気的性質等の特徴を有し、フィルム、一般プラスチック成型品等に広く利用されているが、比較的恒久的に使用される成形品や取扱いの難しい物質運搬用容器の用途において破損などの問題を生じ、耐衝撃性の改善が望まれている。

このようなスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂等の耐衝撃性を改善する方法として共役ジオレフィンとビニル置換芳香族化合物からなるブロック共重合体を配合することが効果的であることは既に知られている。

例えば、特公開44-7128号公報及び特公開47-43618号公報にはポリステレンの耐衝撃性改良剤として共役ジオレフィン-ビニル置換芳香族化合物からなる線状ブロック共重合体及び分枝放射状ブロック共重合体を使用することが記載されている。また、特公開53-21013号公報及び特開昭50-183253号公報にはゴム変性ポリステレンの耐衝撃性をさらに向上させる目的で上記と類似のブロック共重合体を使用することが記載されている。さらに特公開42-19935号公報及び特公開48-4624号公報にはポリプロピレン及びポリエチレンに線状ブロック共重合体を配合してその特性を改善する試みがなされている。

しかし、これらの文献に記載されているブロック共重合体と各種熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物はある程度の耐衝撃性改良効果は期待できるものの、用途によってはまだ不充分であり、より効果的な耐衝撃性改良剤の開発が切望されている。又、ブロック共重合体を配合した樹脂組成物は一般的に透明性や表面光沢などの外観特性が低下す

る傾向がみられ、かかる外観特性の改良も要望されている。

本発明者らはかかる現状に鑑み、外観特性及び耐衝撃性に優れた樹脂組成物を開発すべく鋭意検討し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、

(a) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有するブロック共重合体から構成されるブロック共重合体混合物であつて、該混合物を構成するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が分子量の増加と共に、実質上連続的に変化するよう組成分布を有するブロック共重合体混合物又は該ブロック共重合体混合物の水添物

(b) 熱可塑性樹脂

から成る熱可塑性重合体組成物に関する。

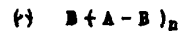
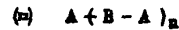
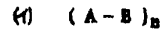
本発明の特徴は、ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が分子量の増加と共に、実質上連続的に変化するよう組成分布を有するプロ

ツク共重合体混合物を用いることにあり、ビニル芳香族炭化水素含有量が実質上連続的に変化するような組成分布を有するため、ブロック共重合体の混合性が改良され、しかもビニル芳香族炭化水素含有量の異なるブロック共重合体の各々の作用効果が相乗的に発揮されることから外観特性及び耐衝撃性の優れた熱可塑性重合体組成物が得られる。以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する成分(a)のブロック共重合体混合物は、少なくとも1個、好ましくは2個以上のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有するブロック共重合体から構成される。ここで、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックとは、ビニル芳香族炭化水素を80重量%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック及び／又はビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを示し、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは共役ジエンを80重量%を超える量で含有する共

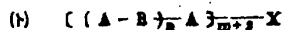
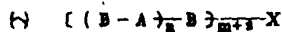
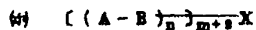
役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのランダム共重合体ブロック及び／又は共役ジエン単独重合体ブロックを示す。ランダム共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又アーバー状に分布していてもよい。

本発明で使用するブロック共重合体混合物を構成するブロック共重合体としては、ポリマー構造が一般式、



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックとの境目は必ずしも明確に区別される必要はない。nは1以上の整数である。)

で表わされる線状ブロック共重合体、あるいは一般式、



(上式において、A、Bは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズなどのカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数である。)

で表わされるラジアルブロック共重合体、あるいはこれらのポリマー構造の任意の混合物が使用できる。

本発明の最大の特徴は、ブロック共重合体混合物を構成するブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が分子量の増加と共に、実質上連続的に変化、即ち実質上連続的に増加及び／又は減少するような組成分布を有するブロック共重合体混合物を成分(a)として使用する点にある。本発明において、ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が分子量の増加と共に、実質上連続的に増加及び／又は減少するとは、ブロック共重合

体混合物を構成するブロック共重合体の分子量の変化に対するビニル芳香族炭化水素含有量の変化に実質的な不連続点がないことを意味し、ビニル芳香族炭化水素含有量が分子量の増加と共に単調に連続的に増加又は減少しても、或いは連続的に増加又は減少を繰り返しながら変化してもよい。一般的には、ビニル芳香族炭化水素含有量が分子量の増加と共に、実質的に単調に増加又は減少するブロック共重合体混合物が好ましい。

ブロック共重合体混合物の組成分布を把握する方法には、ブロック共重合体混合物を常法に従って分子量分別し、得られた各フラクションの分子量とビニル芳香族炭化水素含有量を測定する方法とか、GPCにより分子量分布と組成分布を同時に測定する方法などがあるが、本発明のブロック共重合体混合物の組成分布を把握する方法はこれらに限定されるものではない。

本発明で使用するブロック共重合体混合物は、ブロック共重合体混合物中の主成分を占めるブロック共重合体間において、ビニル芳香族炭化水素

含有量の少ない成分と多い成分とのビニル芳香族炭化水素含有量の差が8重量%以上、好ましくは10重量%以上、更に好ましくは15重量%以上の組成の不均一性を有する混合物が好適である。ここでブロック共重合体混合物中の主成分を占めるブロック共重合体とは、該混合物中に含まれる低分子量成分及び高分子量成分をそれぞれ一部除いた残りの成分中のブロック共重合体を意味し、数値で例示するとすれば、低分子量成分及び高分子量成分をそれぞれ8重量%（ブロック共重合体混合物全体に対する割合）、好ましくは10重量%、更に好ましくは15重量%除いた残りの成分である。

又、本発明で使用するブロック共重合体混合物は、ブロック共重合体の少なくとも1個の重合体ブロックの分子量がブロック共重合体間において相互に異なるブロック共重合体から構成される混合物が好ましい。ブロック共重合体間において分子量が相互に異なる重合体ブロックは、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックでも共役ジエンを主体とする重合体ブロックのいずれで

もよいが、一般には共役ジエンを主体とする重合体ブロックを少なくとも1個相互に変化させたブロック共重合体からなる混合が好ましい。

本発明で使用するブロック共重合体混合物の全体としてのビニル芳香族炭化水素含有量は8~95、好ましくは10~90、更に好ましくは15~85重量%である。ビニル芳香族炭化水素含有量が60重量%以下、好ましくは85重量%以下の場合は熱可塑性弾性体としての特性を示し、ビニル芳香族炭化水素含有量が60重量%を超える、好ましくは85重量%以上の場合は熱可塑性樹脂としての特性を示す。

本発明で使用するブロック共重合体混合物の全体としての数平均分子量は10000~120000、好ましくは30000~80000である。この範囲より小さいと耐衝撃性の改良効果が小さく、また逆にこの範囲より大きいと成分(b)の熱可塑性樹脂との混練性が低下する。

本発明で使用するブロック共重合体混合物の製造方法としては、特願昭58-122933号に記載された連続重合法による方法や、特願昭56-209112号

に記載された方法などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

本発明においてビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明において、共役ジエンとは、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソブレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用するブロック共重合体混合物は、

その基本的な特性、例えば耐衝撃性や外観特性の改良効果などを損わない範囲内で水素添加、ヘロゲン化、ヘロゲン化水素化、或いは化学反応により水酸基、チオール基、エトリル基、スルホン酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基等の官能基の導入を行うなどの改質が行われていてもよい。

特に、本発明の成分(a)として前記ブロック共重合体混合物の水添物を用いる場合においては、前記の特性に加えて耐炎性や耐熱劣化性に優れた熱可塑性重合体創成物が得られる。

前記ブロック共重合体混合物を水添する方法としては、ニッケル、コバルト、鉄などの第VIII族金属の化合物と第I族~第IV族の金属を含有する有機金属化合物を組合せた触媒や、ルテニウム、ロジウム、パラジウムなどの化合物を触媒として水添するなど公知の方法が利用できる。前記ブロック共重合体混合物の水添物としては、ブロック共重合体混合物中の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも80%が水素添加されたも

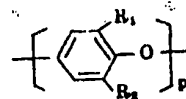
のが好ましい。又ブロック共重合体混合物中のビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水添添加率は一般に20%以下にするのが好ましい。ブロック共重合体混合物の水添物の水添添加率は、赤外分光光度計(IR)や核磁気共鳴装置(NMR)等を用いた機器分析、ヨード滴定法等による滴定分析などにより測定できる。尚、成分(b)として前記ブロック共重合体混合物の水添物を用いる場合、水添前のブロック共重合体混合物としては、共役ジエンに基づく1,2-結合(ビニル結合)量が25~85%、好ましくは35~55%の範囲のミクロ構造を有するものを用いるのが好ましい。

次に、本発明において使用する成分(b)の熱可塑性樹脂は、ポリステレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブテン系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、ポリ酢酸ビニル系重合体、ポリアミド系重合体、熱可塑性ポリエステル系重合体、ポリアクリレート系重合体、ポリフェノキシ系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、

ポリカーボネート系重合体、ポリアセタール系重合体、ポリブタジエン系重合体、熱可塑性ポリウレタン系重合体、ポリスルホン から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂である。

本発明において熱可塑性樹脂として使用されるポリステレン系重合体としては、ポリステレン、ステレン- $\alpha$ -メチルステレン共重合体、ブタジエン-ステレンブロック共重合体、耐衝撃性ゴム質性ステレン重合体、アクリロニトリル-ステレン共重合体、ステレン-メタクリル酸エステル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-ステレン共重合体、およびこれらポリステレン系重合体類の混合物をあげることができる。

ポリフェニレンエーテル系重合体としては、一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は炭素数1~4の炭化水素基、置換炭化水素基、またはハロゲン原子を被わし、 $p$ は50~500の重合度を表わす。)

で表わされるポリフェニレンエーテル重合体又は該重合体にビニル置換芳香族炭化水素をグラフト重合せしめたグラフト化ポリフェニレンエーテル重合体である。代表的なものとしては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ステレングラフト化-ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルがあげられる。

ポリエチレン系重合体としては、エチレン単独重合体、エチレンを50%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他の単量体との共重合体、たとえば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体、エチレン・ステレン共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体等、エチレンとアクリル酸のナトリウム、カリウム等の金属塩との共重合体であるエチレン・アクリル酸アイオノマー、エチレンの単独重合体の任意の位置に他の原

子または原子団を置換もしくは付加されてなる、たとえば塩素化ポリエチレン等が使用される。

ポリプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体、プロピレンを50%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他の単量体との共重合体、たとえば、プロピレン・塩化ビニル共重合体、プロピレン・ステレン共重合体、プロピレン・アクリル酸エチル共重合体、プロピレン・酢酸ビニル共重合体等、プロピレンの単独重合体の任意の位置に他の原子または原子団を置換または付加させてなる、たとえば塩素化ポリプロピレン等が使用される。

ポリブテン系重合体としては、ブテン-1の単独重合体、ブテン-1とこれと共重合可能な他の単量体との共重合体、ブテン-1の単独重合体の任意の位置に他の原子または原子団を置換もしくは付加させてなるポリブテン系重合体がある。

塩化ビニル系重合体としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル又は塩化ビニリデンを50%以上含有する塩化ビニルとこれと共重

合可能な他の単量体との共重合体、たとえば、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・エチレン共重合体、塩化ビニル・プロピレン共重合体、塩化ビニル・イソブチレン共重合体、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル・スチレン・無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル・スチレン・アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル・塩化ビニリデン・酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル・アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル・マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル・メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル・アクリロニトリル共重合体等が使用される。

ポリ酢酸ビニル系重合体としては、ポリ酢酸ビニル、および酢酸ビニルの含有量が80重量%以上である酢酸ビニルと他の共重合性モノマーとの共重合体、例えば酢酸ビニルとエチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、およびこれらのカルボン酸のエステルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物およびそのアセチル化物、

酢酸ビニル共重合体のケン化物およびそのアセチル化物等が使用される。

ポリアミド系重合体としては、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ビス(パラ-カルボキシフェノキシ)アルカン等、ジアミン成分としてヘキサメチレンジアミン、パラ-アミノシクロヘキシルメタン、メタ-キシレンジアミン、1,4-ビス(3-アミノプロポキシ)シクロヘキサン、トランスヘキサヒドロ-パラ-フェニレンジアミン等、アミノカルボン酸成分として $\alpha$ -ピロリドン、 $\alpha$ -アミノカプロン酸、 $\epsilon$ -カプロラクトム、11-アミノウンデカン酸、パラ-アミノ安息香酸、4-アミノフェニル-4'-カルボキシフェニルエーテル等を用いて縮合反応させて得た重合体および共重合体があげられる。

熱可塑性ポリエステル系重合体としては、ジカルボン酸成分としてマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、塩素化マレイン酸、フタル酸、無水フタル酸、

イソフタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、チオジグリコール酸、テトラクロール無水フタル酸、3,6-エンドジクロロメチレンテトラクロロフタル酸等、グリコール成分としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-、又は2,3-あるいは1,4-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ビスフェノールジオキソエーテルエーテル、ビスフェノールジオキシプロピルエーテル、ネオペンテルグリコール等を用いて縮合反応させて得た重合体および共重合体等が使用できる。

ポリアクリレート系重合体としては、アクリル酸およびそのエステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸およびそのエステル、メタクリル酸アミド、メタクリロニトリルの重合体、および共重合体の他、これらアクリル酸系モノマーを50重量%以上含む他の共重合可能モノマーとの共重合体があげられる。

ポリカーボネート系重合体としては、4,4'-ジヒドロキシジフェニルアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-3,3'-テトラクロロジフェニルアルカン類等のジヒドロキシ化合物とホスゲンの反応によつて得られる重合体、あるいは前記ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートのエステル交換反応によつて得られる重合体等があげられる。

ポリアセチル系重合体としては、ポリオキシメチレン、ポリオキシメチレン誘導体、ポリアセトアルデヒド、ポリイソブチルアルデヒド、ホルムアルデヒド-アセトアルデヒド共重合体、3,3-ポリビス(クロルメチル)オキサシクロブタンなどがあげられる。

ポリブタジエン系重合体としては、トランスポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン、部分水素1,2-ポリブタジエンの他に無水マレイン酸酸性

液状ポリブタジエン、エポキシ化変性液状ポリブタジエン等の変性液状ポリブタジエン等が使用できる。

熱可塑性ポリウレタン系重合体としては、ジイソシアネート成分として炭素数3~12のアルケレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等、グリコール成分として炭素数3~12のアルケレンジオール、ブタレンジオール、シクロヘキシレンジオール等を用いて重付加反応させて得られる重合体等があげられる。

本発明の熱可塑性重合体組成物に用いられる前記熱可塑性樹脂のうち好適なものは、前記ポリステレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブタン系重合体もしくはこれらの任意の混合物である。

本発明においては、成分(a)のブロック共重合体混合物と成分(b)の熱可塑性樹脂との組成比により、

樹脂状の組成物となつてしまう。

本発明の熱可塑性重合体組成物において成分(a)のブロック共重合体混合物と成分(b)の熱可塑性樹脂との特に好適な組合せとしては、ビニル芳香族炭化水素の含有量が18~60重量部、好ましくは30~55重量部のブロック共重合体混合物3~40重量部と前記ポリステレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブタン系重合体の一種はこれらの任意の混合物77~80重量部からなる熱可塑性重合体組成物、ビニル芳香族炭化水素の含有量が60~85重量部、好ましくは65~85重量部のブロック共重合体混合物10~40重量部、好ましくは18~35重量部と前記ポリステレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブタン系重合体の一種又はこれらの任意の混合物88~10重量部、好ましくは85~15重量部からなる熱可塑性重合体組成物があげられる。前記の熱可塑性重合体組成物においてポリステレン系重合体がメタク

樹脂状のものからゴム状ないし皮革状のものまで得られる。樹脂状の組成物を得る場合の組成比としては、成分(a)のビニル芳香族炭化水素の含有量が60重量部~85重量部、好ましくは65重量部~85重量部の場合には、成分(a)と成分(b)の重量比が $\frac{15}{85} \sim \frac{1}{85}$ 、好ましくは $\frac{25}{85} \sim \frac{15}{85}$ の範囲が、また成分(a)のビニル芳香族炭化水素の含有量が5重量部~60重量部、好ましくは15重量部~55重量部の場合には、成分(a)と成分(b)の重量比が $\frac{5}{95} \sim \frac{25}{95}$ 、好ましくは $\frac{5}{95} \sim \frac{45}{95}$ の範囲が推奨される。成分(a)の配合量が上記範囲より少ないと耐衝撃性の改良効果が少なく、逆に多すぎる場合には剛性が低下する。又、ゴム状ないし皮革状の組成物を得る場合の組成比としては、ビニル芳香族炭化水素の含有量が5重量部~60重量部、好ましくは15重量部~55重量部のブロック共重合体混合物を成分(a)として用い、しかも成分(a)と成分(b)の重量比が $\frac{25}{75} \sim \frac{15}{75}$ 未満、好ましくは $\frac{25}{75} \sim \frac{45}{75}$ の範囲が推奨される。成分(a)の配合量が上記範囲未満の場合には、ゴム状ないし皮革状の性質が失われて

リル酸エステル含有量約35重量部以上のステレン-メタクリル酸エステル共重合体の場合、或いは後者の熱可塑性重合体組成物においてポリステレン系重合体がポリステレン、メタクリル酸エステル含有量約35重量部未満のステレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル含有量60重量部以下のアクリロニトリル-ステレン共重合体の場合には、それぞれ透明性と耐衝撃性に優れた組成物が得られる。

本発明の熱可塑性重合体組成物には、必要に応じて共役ジオレフィン系重合体を組成物中のブロック共重合体混合物100重量部に対して100重量部以下、好ましくは80重量部以下の量で配合しても良い。この場合、ブロック共重合体混合物は共役ジオレフィン系重合体を均一に分散させる効果があり、耐衝撃性の改良の点で有利となる。共役ジオレフィン系重合体の配合量が上記範囲より多くなると組成物の外観特性が悪化するため好ましくない。共役ジオレフィン系重合体としては、天然ゴム、合成ポリイソブレン、ポリブタジエン、



ブタジエン-スチレン共重合ゴム、イソブレン-スチレン共重合ゴム等の他、これらの水添物などが使用できる。

本発明の熱可塑性重合体組成物には、必要に応じて、任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類はプラスチックの配合に一般に用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、ガラス繊維、有機繊維、ガラスビーズ、シリカ、炭カ、タルクなどの無機補強剤、有機繊維、クマロン、インデン樹脂などの有機補強剤、有機パーオキシサイド、無機パーオキシサイドなどの架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄などの顔料、染料、離染剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、その他の増量剤或いはこれらの混合物などが挙げられる。

例えば、ガラス繊維やカーボン繊維を本発明の樹脂状の熱可塑性重合体組成物 100 重量部に対して 150 重量部以下、好ましくは 10~100 重量部配合した組成物は、剛性、耐熱性、機械的強度が向上し、優れた成形品用素材を提供する。

物を素材とする成形品は、必要に応じて塗装やメッキを施すことができる。

塗装する場合、塗料としてはアクリルまたはビニル変性アクリル樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、ポリウレタン樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、フェノール樹脂系塗料、メラミン樹脂系塗料、ユリア樹脂系塗料等公知のいずれの塗料も使用できる。

また、メッキ処理により金属的な感度をだすこともできる。メッキ方法としては、化学メッキや電気メッキ等従来公知のいずれの方法でも実施できる。

以下、本発明を更に詳細に説明するための実施例を示すが、本発明の内容をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。例、以下の実施例で用いたブロック共重合体混合物及びブロック共重合体は次の様にして製造した。

〔ブロック共重合体混合物Aの製法〕

まず、B-A-Li のポリマー構造を有するブロック共重合体のリビングポリマーを製造するため、

本発明において、成分(a)のブロック共重合体混合物と成分(b)の熱可塑性樹脂、あるいはこれらと上記の各種添加剤を混合する方法は、従来公知のあらゆる方法が利用できる。

例えば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機等の一般的な混和機を用いた連続混練方法、各成分を溶剤に溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

この様にして得た本発明の熱可塑性重合体組成物は、従来公知の任意の成形加工方法、例えば、押出成形、射出成形、中空成形、回転成形などによつてシート、発泡体、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、回転成形品等概ね多種多様にわたる実用上有用な製品に容易に成形加工でき、自動車部品、電気部品、機械部品、服物、電線ケーブル、食品包装容器等に利用することができる。

この様にして得た本発明の熱可塑性重合体組成

塩素ガスで内部置換したステンレス製の攪拌機付重合器に、予め精製乾燥したブタジエンを 20 重量%の濃度で含有するローヘキサン溶液を仕込み、次いで触媒としてローブチルチウムを添加して 70℃で 90 分間重合した。その後スチレンを 20 重量%の濃度で含有するローヘキサン溶液を添加し、80℃で 2 時間重合を継続した。添加したモノマー量及び触媒量はブロック共重合体のポリスチレンプロットの  $\bar{M}_n$  が約 12000、スチレン含有量が 82.5 重量%になるように調節した。尚、ポリスチレンプロットの  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  は約 1.25 であった。ここで使用した重合器は、次の連続重合工程においてはそのまま貯蔵槽として使用した。

連続重合工程においては、L/D が約 4 のステンレス製攪拌機付重合器を第 1 番目の重合器 B-1 として使用し、L/D が約 8 の重合器を第 2 番目の重合器 B-2 として使用した。予め塩素ガスで内部置換した、所定温度まで昇温された重合器 B-1 には前記のブロック共重合体のリビングポリマー及びブタジエンを、又重合器 B-2 にはス

チレンを各々重量比で 32:48:20 の割合で連続的に供給した。ブタジエン及びスチレンは、それぞれ 30 重量部、*n*-ヘキサン溶液として供給した。重合器 R-1 及び重合器 R-2 における平均停留時間は、それぞれ、約 45 分、約 35 分とし、重合温度はそれぞれ平均約 80℃、約 75℃に設定して連続重合した。かかる条件下での各重合器出口におけるブタジエン又はスチレンの転化率は約 95% 以上であった。

重合器 R-2 より連続的に送り出されるブロック共重合体混合物溶液にジ-tert-ブチル-*p*-クレゾール及びトリスノニルフェニルエーテルを安定剤としてブロック共重合体混合物 100 重量部当たりそれぞれ 0.5 重量部添加した後、溶液を加熱除去してブロック共重合体混合物を得た。得られたブロック共重合体混合物のスチレン含有量は約 39~41 重量部、ブロックスチレン含有量は約 38~41 重量部、メルトフローインデックス (ASTMD-1238-57T, 条件 G) は 8~12 であつた。又、このブロック共重合体混合物は第 1 図に示し

を 0.3 重量部添加した後、スチレン 30 重量部を 20 重量部の濃度で含有する溶媒 B<sub>1</sub> 溶液を 60 分かけて定量ポンプで添加して重合し、全体としてのスチレン含有量が約 91 重量部の、B-A-Li と A-Li の混合物を得た。その後ブタジエン 67 重量部を 20 重量部の濃度で含有する溶媒 B<sub>1</sub> 溶液を添加して 70℃で 90 分間重合した。この間における重合系内の液相部の溶解性パラメータは約 7.3~7.4 であつた。得られた重合体溶液の一部を取り出し、それに含まれる重合体の組成分布を調べたところ第 2 図の如き組成分布であつた。また、得られた活性な重合体にテトラクロルシランを、使用したローブチルリチウムの 1/4 モル添加してカップリング反応させた重合体は、第 3 図の如き組成分布を有するブロック共重合体混合物であつた。

#### 〔ブロック共重合体混合物 C の製法〕

次に示す方法により、スチレン含有量が 40 重量部で、しかもスチレン含有量が分子量の増加と共に実質上連続的に減少するよう組成分布を有するブロック共重合体混合物を、*n*-ヘキサン約 70 重量部、ヘプタン約 20 重量部、ベンゼン

約 10 重量部からなる溶解性パラメータ約 7.3 の混合溶媒 (溶媒 B<sub>1</sub> とする) 中で製造した。

尚、第 1 図の組成分布は GPC により分子量分布を示差屈折計を検知器として測定すると同時に、脱離液中の微分スチレン含有量を紫外分光光度計を検知器として測定して求めた。GPC は島津製作所製 LC-1 型を用い、(i) カラム H8030、50、60、(ii) 脱離液 テトラヒドロフラン、(v) 温度 40℃の条件で測定した。

#### 〔ブロック共重合体混合物 B の製法〕

次に示す方法により、スチレン含有量が 30 重量部のブロック共重合体混合物を、*n*-ヘキサン 85 重量部、シクロヘキサン 15 重量部からなる溶解性パラメータ約 7.4 の混合溶媒 (溶媒 B<sub>1</sub> とする) 中で製造した。

窒素ガスで内部置換したステンレス製の攪拌機付き重合器 R、ブタジエン 8 重量部を 20 重量部の濃度で含有する溶媒 B<sub>1</sub> 溶液を仕込み、次いで触媒として *n*-ブチルリチウムを 0.05 重量部添加して 70℃で 60 分間重合した。次に *n*-ブチルリチウム

約 10 重量部からなる溶解性パラメータ約 7.3 の混合溶媒 (溶媒 B<sub>1</sub> とする) 中で製造した。

窒素ガスで内部置換したステンレス製の攪拌機付き重合器 R、ブタジエン 8 重量部を 20 重量部の濃度で含有する溶媒 B<sub>1</sub> 溶液を仕込み、次いで触媒として *n*-ブチルリチウムを 0.1 重量部添加して 70℃で 60 分間重合した。その後スチレン 20 重量部を 20 重量部の濃度で含有する溶媒 B<sub>1</sub> 溶液を 60 分かけて定量ポンプで添加して重合し、スチレン含有量が約 77 重量部で、B-A-Li 構造を有する予備重合体を得た。次にブタジエン 84 重量部を 20 重量部で含有する溶媒 B<sub>1</sub> 溶液を添加して 70℃で 90 分間重合した。この間における重合系内の液相部の溶解性パラメータは約 7.2~7.3 であつた。その後更にスチレン 20 重量部を 20 重量部で含有する溶媒 B<sub>1</sub> 溶液を 60 分かけて定量ポンプで添加し、重合した。尚、スチレンの溶媒 B<sub>1</sub> 溶液を定量ポンプで添加する際、重合器内の温度は 75℃になる様に調節した。得られた重合体溶液にジ-tert-ブチル-*p*-クレゾール及びトリスノニルフェニルエーテル

イトを安定剤としてそれぞれ0.5重量部添加した後、溶媒を加熱除去して重合体を得た。

得られた重合体の分子量分布及び組成分布を第4図に示したが、この重合体は分子量の増加と共にステレン含有量が連続的に減少する組成分布を有するブロック共重合体混合物であつた。

#### 〔ブロック共重合体混合物Dの製法〕

次に示す方法により、ステレン含有量が76重量多で、しかもステレン含有量が第5図に示した如く分子量の増加と共に実質上連続的に減少するような組成分布を有するブロック共重合体混合物を、溶解性パラメーター約1.8のn-ヘキサン中で製造した。

窒素ガスで内部置換したステンレス製の攪拌機付き重合器に、ブタジエン4重量部を20重量多の溶媒で含有するn-ヘキサン溶液を仕込み、次いで触媒としてn-ブチルリチウムを0.08重量部添加して70℃で60分間重合した。その後ステレン18重量部を20重量多の溶媒で含有するn-ヘキサン溶液を60分かけて定量ポンプで添加し、重合した。

づくベンゼン環のほとんどが水素添加されていないブロック共重合体混合物Eの水添物（ブロック共重合体混合物Fとする）を得た。

#### 〔ブロック共重合体1の製法〕

洗浄、乾燥した攪拌機・ジャケット付の重合器を窒素置換し、これにブタジエン12重量部を20重量多の溶媒で含有するn-ヘキサン溶液及びn-ブチルリチウムを0.11重量部添加した後、70℃で60分間重合した。その後ステレン20重量部、ブタジエン48重量部、ステレン20重量部をそれぞれ20重量多で含有するn-ヘキサン溶液を逐次的に添加し、それぞれ70℃で60分ずつ重合した。得られたブロック共重合体の後処理は前記と同様にして行つた。得られたブロック共重合体はステレン含有量が約40重量多、ブロックステレン含有量が約58重量多、メルトフローインデックスが約10で、第6図に示した如く均一な組成分布を有するブロック共重合体であつた。

#### 〔ブロック共重合体2の製法〕

窒素ガス雰囲気下において、ステレン30重量部

次にブタジエン20重量部を20重量多の溶媒で含有するn-ヘキサン溶液を添加して70℃で60分間重合した後、ステレン60重量部を20重量多の溶媒で含有するn-ヘキサン溶液を60分かけて定量ポンプで添加し、重合した。尚、ステレンのn-ヘキサン溶液を定量ポンプで添加する際、重合器内の温度は76℃になる様に調節した。得られた重合体の後処理は前記と同様にして行つた。

#### 〔ブロック共重合体混合物E及びその水添物の製法〕

ブロック共重合体混合物Cの製法において、ビニル化剤としてアトラヒドロフランを少量用いる以外は同様の方法で重合を行ない、ビニル結合の含有量が約40多のブロック共重合体混合物Eを得た。このブロック共重合体混合物は、ブロック共重合体混合物Cと同様の組成分布を有していた。

次に、ナフテン酸コバルトとトリエチルアルミニウムを触媒として、水素圧14/㎝<sup>2</sup>、温度50℃で5時間水素添加を行つて、ブタジエンに基づく二重結合の約90多が水素添加され、ステレンに基

を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.25重量部添加し、70℃で1時間重合した後、1,3-ブタジエン70重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で2時間重合した。その後アトラクロルレランを、使用したn-ブチルリチウムの1/4の量添加してステレン含有量30重量多の(A-B)<sub>2</sub>81構造のブロック共重合体を得た。得られた重合体は、第6図と同じ様な均一な組成分布を有するブロック共重合体であつた。

#### 〔ブロック共重合体3の製法〕

重合溶媒をn-ヘキサンの代りにシクロヘキサンとする以外はブロック共重合体混合物Dと同様の方法でステレン含有量が76重量多のブロック共重合体を製造した。得られた重合体は、第7図に示した如く、均一な組成分布を有するブロック共重合体であつた。

また、以下の実施例において熱可塑性樹脂として使用した樹脂の略号は次の通りである。

GPPS<sup>\*</sup>：汎用ポリステレン

HIPS<sup>\*</sup>：ゴム変性耐衝撃性ポリステレン

ABS ; アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体

HDPE ; 高密度ポリエチレン

PP ; ポリプロピレン

ケン化 EVA ; エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物

MMA ; ポリメチルメタクリル酸

PPO ; ポリフエニレンオキサイド

PPS ; ポリフエニレンスルフィド

PC ; ポリカーボネート

PS ; ポリスルホン

PA<sub>1</sub> ; ナイロン 6PA<sub>2</sub> ; ナイロン 66

PET ; ポリエチレンテレフタレート

PBT ; ポリブチレンテレフタレート

PU ; 熱可塑性ポリウレタン

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 9

第 1 表及び第 2 表に示した配合方法に従つてブロック共重合体混合物又はブロック共重合体と熱可塑性樹脂からなる熱可塑性重合体組成物を作成し、そのアイゾット衝撃強度及び表面光沢を測定

した。「アイゾット衝撃強度は JIS K6871 に準じ、又表面光沢は JIS Z 8741 に じて測定した。」その結果を第 1 表及び第 2 表に示す。本発明で規定するブロック共重合体混合物を含有する組成物は、耐衝撃性及び表面光沢に優れることが明らかにされた。

以下余白

第 1 表

配合成分 (重量部)	HIPS					ABS					PC					PS				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ブロック共重合体混合物	15																			
ブロック共重合体																				
熱可塑性樹脂																				
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/m <sup>2</sup> /mm <sup>2</sup> )	10.1	14.6	11.8	10.1	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
表面光沢 (%)	72	66	82	77	81	76	70	66	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68

第 2 表

配合成分 (重量部)	HIPS					ABS					PC					PS				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ブロック共重合体混合物	15																			
ブロック共重合体																				
熱可塑性樹脂																				
アイゾット衝撃強度 (kg-cm/m <sup>2</sup> /mm <sup>2</sup> )	10.1	14.6	11.8	10.1	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
表面光沢 (%)	72	66	82	77	81	76	70	66	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68

## 実施例10～14及び比較例10～14

第3表に示した配合組法に従い、ポリスチレンにブロック共重合体混合物又はブロック共重合体を30mmφ押出機で混練してペレット化した後、25mmφシート押出機を用いて押出し、厚さ0.3mmのシートを成形した。得られたシートの透明性をJIS K-6714に従って、また耐衝撃強度をASTM D1709に準じたダート衝撃試験法でそれぞれ測定した。

結果を第3表に示した。

尚、ブロック共重合体混合物C 30重量部と、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体(メタクリル酸メチルの含有量約50重量部) 70重量部とからなる組成物を同様にシート成形して得たシートは全光線透過率が88%、ヘイズが10%であり、透明なシートであつた。

以下余白

第3表

配合組法(重量部)	実施例					比較例				
	10	11	12	13	14	10	11	12	13	14
ブロック共重合体混合物C	30	15								
ブロック共重合体混合物D	15		30	70	25					25
ブロック共重合体混合物1						20	15			
ブロック共重合体混合物2								30	70	
GPPS	88	75	70	30	65	80	75	70	30	85
HIPS		10			18		10			10
全光線透過率(%)	89	82	89	90	89	85	88	85	90	89
ヘイズ(%)	40	35	3	3	29	45	40	5	3	35
ダート衝撃強度(kg-cm)	48	35	5.7	21	20	34	38	4.5	17	25

## 実施例15～27及び比較例15～27

第4～6表に示した配合組法に従ってブロック共重合体混合物又はブロック共重合体と熱可塑性樹脂からなる熱可塑性重合体組成物を作成し、そのアイソット衝撃強度を測定した。結果を第4～6表に示したが、本発明で規定するブロック共重合体混合物を含有する組成物は、耐衝撃性に優れることが明らかにされた。

次に、第5表及び第6表に示した各組成物の耐候性試験及び耐熱老化性試験を行った。耐候性試験は、ウェザオメーター1000時間暴露後の成形片のアイソット衝撃強度を測定した。また耐熱老化性試験は、成形片を約120℃の雰囲気下に約1ヶ月間放置した後、アイソット衝撃強度を測定した。その結果、成分(a)としてブロック共重合体混合物Fを用いた組成物は、他のものと比較して極めて優れた耐候性及び耐熱老化性に優れることが明らかにされた。

以下余白

第4表

配合組法(重量部)	実施例					比較例				
	15	16	17	18	19	15	16	17	18	19
ブロック共重合体混合物C										
ブロック共重合体混合物D										
ブロック共重合体混合物1										
ブロック共重合体混合物2										
ブロック共重合体混合物3										
HDPE	15	20	25	30	30					
PP										
ケン化EVA										
MMA										
熱可塑性樹脂配合量(重量部)	85	88	75	70	78					
アイソット衝撃強度(kg-cm/2mmノック付)	33.7	24.5	24.8	22.3	22.3	24.5	24.8	22.3	22.3	22.3
耐候性試験後(1000時間暴露後)										
アイソット衝撃強度(kg-cm/2mmノック付)										

第 5 表

	実施例 20				比較例 21				比較例 22				比較例 23			
	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例
プロック共重合体混合物 F	20															
プロック共重合体混合物 D					70								80			
プロック共重合体 1		20								20						
プロック共重合体 3						70								80		
配合率 (重量部)	PA <sub>1</sub>				PBT				PU							
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm, ノッチ付)	6.4	5.2	3.7	2.6	3.0	2.7	4.6	3.3								

第 6 表

	実施例 24				比較例 25				比較例 26				比較例 27			
	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例	実測値	比較例
プロック共重合体混合物 F	10		15						15				10			
プロック共重合体 1		10		15		15		15		15		10		10		
配合率 (重量部)	50				50				50				50			
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm, ノッチ付)	24.7	19.5	13.6	11.3	21.8	18.4	17.2	15.8								

## 実施例 28 及び 29

プロック共重合体混合物 D 100 重量部と、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体 (メタクリル酸メチルの含有量約 20 重量%) 100 重量部 (実施例 28) 又はアクリロニトリル-スチレン共重合体 (アクリロニトリルの含有量約 25 重量%) 35 重量部 (実施例 29) とを押出機で熔融混練してベレット化した後、射出成形により物性測定試験片を作成した。結果を第 7 表に示したが透明性の良好な組成物が得られた。

第 7 表

		実施例 28	実施例 29
透明性	全光透過率 (%)	89	89
	ヘイズ (%)	3	5
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm, ノッチ有)		25.2	5.1

## 実施例 30 及び 比較例 28

HIPB を 100 重量部、プロック共重合体混合物 B 又はプロック共重合体 2 を 10 重量部、三酸化アンチモンを 3 重量部、テカプロモネトラリンを 30 重量部を熔融混練してベレット状にした後、射出成形して物性測定試験片を作成した。得られた結果を第 8 表に示した。

第 8 表

	実施例 30	比較例 28
使用した成分(a)の種類	プロック共重合体混合物 B	プロック共重合体 2
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm, ノッチ付)	8.8	7.1
表面光沢 (%)	56	48

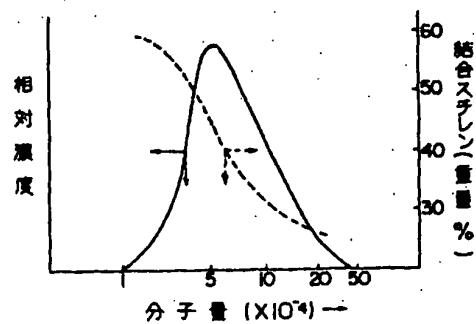
## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図～第 8 図は本発明の成分(a)として使用されるプロック共重合体混合物、第 6 図及び第 7 図

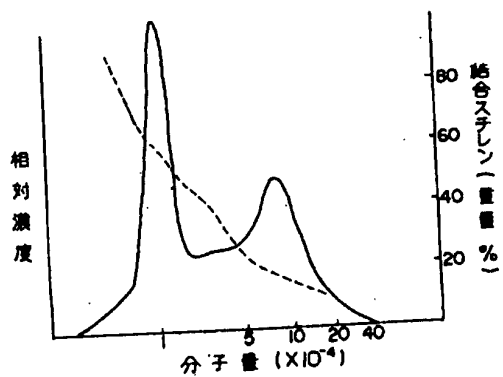
は比較例のプロッタ共重合体の分子量分布(実線)  
及び分子量と結合スチレン含量との関係(点線)  
を示すグラフである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

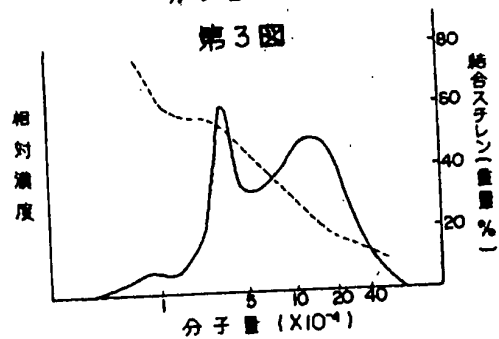
第1図



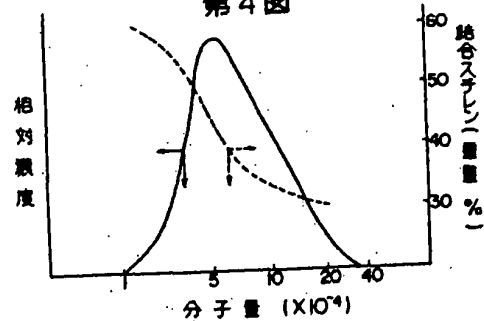
第2図



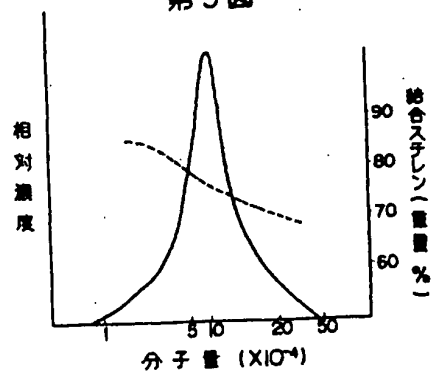
第3図



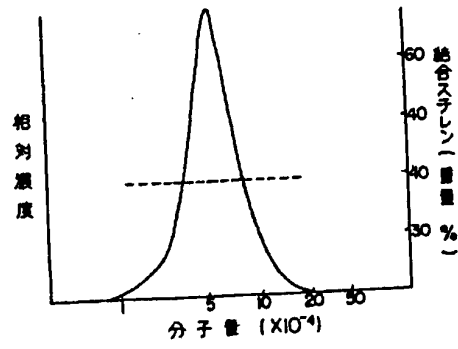
第4図



第5図



第6図



第7図

